

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004500318

WPI Acc No: 1986-003662/198601

XRAM Acc No: C86-001484

New thiophene polymer prodn. useful as semiconductor material - by electrolytically polymerising cpd. contg. thiophene rings at both ends

Patent Assignee: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY (AGEN)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60229917	A	19851115	JP 8486717	A	19840428	198601 B
JP 89038411	B	19890814	JP 8486717	A	19840428	198936

Priority Applications (No Type Date): JP 8486717 A 19840428

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 60229917	A	4		
-------------	---	---	--	--

Abstract (Basic): JP 60229917 A

Polymer comprising the repeating units of formula (I) is produced by electrolytically-polymerising (I) cpd. of Formula (II) contg. thiophene rings at the both ends. (where n is 1 or 3). Specifically (I) is prep'd. by reacting 2-thiophene-carboxyaldehyde with dicarboxylic acids. (I) is polymerised in polar solvents e.g. acetonitrile, nitromethane in the inert atmos. (e.g. argon, nitrogen) at -100 to 150 deg.C. Pref. support electrolytic is tetramethylammonium perchlorate, tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate (hereinafter called cpd. A), etc. Electrodes are pref. noble metals e.g. gold, platinum, and glass electrodes produced by evaporating stannic oxide, etc.

ADVANTAGE - The polymer is stable in air, insol. in organic solvents and has good chemical stability.

0-2

Title Terms: NEW; THIOPHENE; POLYMER; PRODUCE; USEFUL; SEMICONDUCTOR; MATERIAL; ELECTROLYTIC; POLYMERISE; COMPOUND; CONTAIN; THIOPHENE; RING; END

Derwent Class: A26; A85; L03

International Patent Class (Additional): C08G-061/12; H01B-001/12

File Segment: CPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01751417 **Image available**
NOVEL THIOPHENE COPOLYMER AND ITS PREPARATION

PUB. NO.: 60-229917 [JP 60229917 A]
PUBLISHED: November 15, 1985 (19851115)
INVENTOR(s): TANAKA SUSUMU
SATO MASAAKI
KAERIYAMA KYOJI
SUDA MASAO
APPLICANT(s): AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL [000114] (A Japanese
Government or Municipal Agency), JP (Japan)
APPL. NO.: 59-086717 [JP 8486717]
FILED: April 28, 1984 (19840428)
INTL CLASS: [4] C08G-061/12
JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds);
41.3 (MATERIALS -- Semiconductors)
JOURNAL: Section: C, Section No. 339, Vol. 10, No. 98, Pg. 109, April
15, 1986 (19860415)

ABSTRACT

PURPOSE: The titled copolymer useful a semiconductor material, consisting of a specific repeating unit, stable in air, having improved chemical stability, insoluble in organic solvents, capable of carrying out polymerization and doping process at one state.

CONSTITUTION: A compound shown by the formula I (N is 2, or 3) containing thiophene rings at both the end groups is electrolytically polymerized in a polar solvent such as preferably THF, etc., to give the desired copolymer consisting of a repeating unit shown by the formula II. The compound shown by the formula I is obtained by reacting 2-thiophenecarboxyaldehyde with a dicarboxylic acid. Ammonium tetramethyl tetrafluoroborate, etc. are used as a support electrolyte.

?

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

⑱ 公開特許公報 (A)

昭60-229917

⑲ Int.Cl.⁴

C 08 G 61/12

識別記号

厅内整理番号
7342-4J

⑳ 公開 昭和60年(1985)11月15日

審査請求 有 発明の数 2 (全4頁)

㉑ 発明の名称 新規チオフェン共重合体及びその製造方法

㉒ 特願 昭59-86717

㉓ 出願 昭59(1984)4月28日

㉔ 発明者 田中 進 茨城県新治郡桜村吾妻2丁目805-209

㉔ 発明者 佐藤 正昭 茨城県筑波郡谷田部町松代5丁目521-402

㉔ 発明者 畠山 享二 土浦市中村南6-2-15

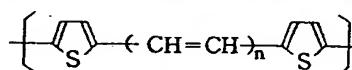
㉔ 発明者 須田 昌男 八王子市小門町85

㉕ 出願人 工業技術院長

㉖ 指定代理人 工業技術院 繊維高分子材料研究所長

明細書

を電解重合させることを特徴とする、式



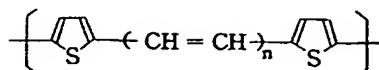
(式中の n は前記と同じ意味をもつ)

1. 発明の名称 新規チオフェン共重合体及び
その製造方法

で示される繰返し単位から成る重合体の製造方
法。

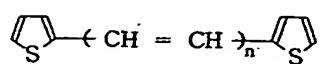
2. 特許請求の範囲

1 一般式



(式中の n は 2 又は 3 の整数である)
で示される繰返し単位から成る重合体。

2 一般式



(式中の n は 2 又は 3 の整数である)
で示される両末端にチオフェン環をもつ化合物

3. 発明の詳細な説明

本発明は半導体材料として有用な新規チオフェン共重合体及びその製造方法に関するものである。

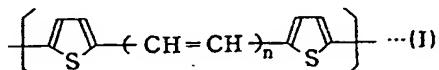
近年、多くの分野で産業機器の電子化が進展し電子材料の需要が増加した。それに伴い、新規半導体材料の開発が重要な課題となり、無機半導体に加えて有機半導体についての研究が活発に行われている。その結果、ポリアセチレン、ポリフェニレンなどの共役二重結合をもった重合体に対し、電子受容体を添加して半導体としての性質を付与した有機半導体がこれまでに開発された。

しかしながら、このような半導体材料として使用される重合体の多くは、はん用熱可塑性重合体

と異なり、加熱しても溶融せずに固体状態のまま熱分解するため、成形性、加工性が劣る上に、化学的性質、機械的性質が低いという欠点があり、またポリアセチレンは酸素の作用を受けやすく空気中で不安定であるという欠点を有しており、いずれも実用性あるものとは言えない。

本発明者らは、このような従来の有機半導体のもつ欠点を克服すべく鋭意研究を行った結果、ある種のチオフェン共重合体がその目的に適合することを見出し、この知見に基づいて本発明を成すに至った。

すなわち、本発明は、一般式



(式中の n は2又は3の整数である)

で示される繰返し単位から成る重合体を提供するものである。

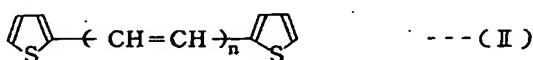
本発明の重合体は、文献未載の新規物質で、いずれも空気中で安定であり、そのままでは電気的

に絶縁体であるが、テトラフルオロホウ酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロヒ素酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、トリフルオル酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオンのような陰イオンをドーピングすると半導体としての性質を示すようになる。本発明の重合体は電解重合により前記陰イオンがドーピングされた構造で得られ、重合とドーピング過程とが実質的に一段階で行いうるという長所を有する。また、重合体の形状は電極面上に膜として形成され、膜厚は電解槽に通じた電気量により調整できるので、成形加工工程を省略することが可能となる。電解重合で得られた前記陰イオンがドーピングされた重合体は、次に逆電圧を印加することにより、前記陰イオンが重合体より分離し、前記一般式(I)の構造をもつ重合体となる。

この前記一般式(I)の重合体に、ヨウ素、三酸イオウ、三フッ化ホウ素、五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素のような電子受容体を添加することにより、再び半導体としての性質をもたせることも

できる。

本発明のチオフェン共重合体は、例えば、一般式



(式中の n は前記と同じ意味をもつ)

で示される両末端にチオフェン環をもつ化合物を電解重合させることにより製造することができる。電解重合は極性溶媒中かつ不活性雰囲気下で行うのが有利である。この際の極性溶媒としては、アセトニトリル、ニトロベンゼン、ニトロメタン、ベンゾニトリル、炭酸プロピレン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、1-メチル-2-ピロリジノンジメチル硫酸、ジエチル硫酸などが好ましい。また不活性雰囲気としては窒素、アルゴンなどが用いられる。このように不活性雰囲気下で行うことにより、反応中間体が酸素と化合して副生物を生じるのを防ぐことができる。

電極材料には、金、白金などの貴金属のほかに酸化第二インジウム、酸化第二スズなどをガラス表面に蒸着したガラス電極も用いられる。

支持電解質としては、テトラフルオロホウ酸テトラメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラニローブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸テトラメチルアンモニウム、過塩素酸テラエチルアンモニウム、過塩素酸テラニローブチルアンモニウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸テトラメチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テラニローブチルアンモニウム、ヘキサフルオロヒ素酸ナトリウム、ヘキサフルオロヒ素酸テラニローブチルアンモニウム、ヘキサフルオロヒ素酸ナトリウム、硫酸、硫酸水素テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テラニローブチルアンモニウム、トリフルオル酢酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸テラメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テラニローブチルアンモニウムなど

記載される。

前記一般式(III)の化合物は、例えば、2-チオフェンカルボキシアルデヒドにジカルボン酸を反応させることにより合成される〔ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J.Org.Chem.) 16巻、1380頁(1951年)〕。

電解重合は室温を中心とした $-100\sim150^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲にわたって行うことができ、定電流電解、定電位電解のいずれの方法に従ってもよい。重合膜は1分程度の通電でも形成され、通電時間を長くすることにより膜厚を調整することができる。重合体は使用した支持電解質中の陰イオンがドーピングされた構造で得られ、これは半導体としての性質をもっている。この重合体は、次に逆電圧を印加することにより、陰イオンが分離し、示した重合体となら、前記一般式(I)の重合体において、 n は2又は3の整数であることが望ましい。 n が1の場合、重合体が膜とならず粉末であり、 n が2又は3の場合、重合体は赤色膜状物となる。この重合体は有機溶媒に不溶であり化学的安定性に優れている。赤外

吸収スペクトルは $1620\sim1600$ と $980\sim975\text{ cm}^{-1}$ の2本のバンドが共役二重結合に帰属され 795 と 700 cm^{-1} の2本のバンドが2,5-ジ置換チオフェン環に帰属される。

次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

1cmの間隔で2枚のガラス電極($2\times2=4\text{ cm}^2$)を取り付けた電解槽に1,4-ジ(2-チエニル)-1,3-ブタジエン 0.218 g (1ミリモル)、テトラフルオロホウ酸テトラ-ローブチルアンモニウム 0.165 g (0.5ミリモル)、ニトロベンゼン 10 ml を入れ溶解させた。アルゴンを15分間吹込んだ後、 25°C で電解重合を行った。電流密度 1 mA/cm^2 で10分間重合させると陽極上にテトラフルオロホウ酸イオンがドーピングされた黒色膜状重合体が得られたが、次に電流の向きを逆にするとテトラフルオロホウ酸イオンが重合体より分離し、赤色膜状重合体となつた。これをメタノール洗浄後、乾燥するとその重量は 1.2 mg であった。この

重合体の赤外スペクトルを第1図に示す。

参考例1

実施例1において、テトラフルオロホウ酸テトラ-ローブチルアンモニウムの代わりに過塩素酸テトラ-ローブチルアンモニウム 0.171 g (0.5ミリモル)を用いたほかは同様な操作を行つた。電流密度 1 mA/cm^2 で2時間重合させたところ、過塩素酸イオンがドーピングされた黒色膜状重合体 0.026 g が得られ、その電導度は 0.50 S/cm を示した。

実施例2

実施例1において、1,4-ジ(2-チエニル)-1,3-ブタジエンの代わりに、1,6-ジ(2-チエニル)-1,3,5-ヘキサトリエン 0.122 g (0.5ミリモル)を用いたほかは同様な操作を行つた。電流密度 1 mA/cm^2 で3分間重合させた後、電流の向きを逆にするとテトラフルオロホウ酸イオンが重合体より分離し、赤色膜状重合体と

なつた。これをメタノール洗浄後、乾燥すると、その重量は 0.6 mg であった。この重合体の赤外スペクトルを第2図に示す。

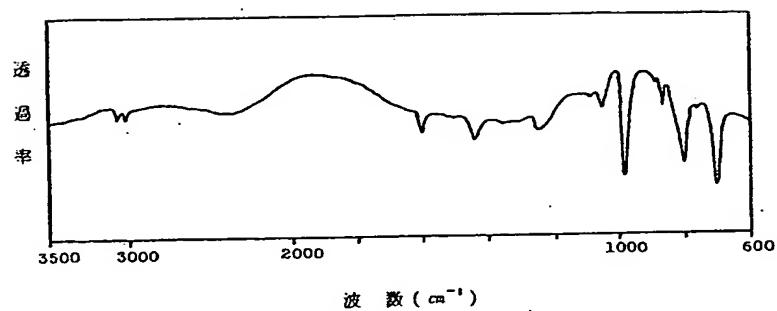
参考例2

実施例2において、テトラフルオロホウ酸テトラ-ローブチルアンモニウムの代わりに過塩素酸テトラ-ローブチルアンモニウム 0.171 g (0.5ミリモル)を用いたほかは同様な操作を行つた。電流密度 1 mA/cm^2 で2時間重合させたところ、過塩素酸イオンがドーピングされた黒色膜状重合体 0.038 g が得られ、その電導度は $3.7\times10^{-3}\text{ S/cm}$ を示した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明化合物の1例の赤外線吸収スペクトル図、第2図は別の例の赤外線吸収スペクトル図である。

第 1 図



第 2 図

